

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



REC'D 06 MAY 2004

WIPO PCT

|   |  |  |
|---|--|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br>D-02005 PCT  | <b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416) |  |
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/DE 03/02490   | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)<br>24.07.2003  | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br>30.07.2002 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK<br>C08F236/10 |  |  |
| Anmelder<br>SASOL GERMANY GMBH et al.   |  |  |

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt <sup>3</sup> Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - ☒ Grundlage des Bescheids
  - ☐ Priorität
  - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|   |   |
|---|---|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br>01.03.2004   | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br>05.05.2004  |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde<br><br> Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d<br>Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Clement, S<br>Tel. +49 89 2399-8512<br> |

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-13 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-15 eingegangen am 03.03.2004 mit Schreiben vom 29.02.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER  
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 03/02490

---

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung                |   |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-15<br>Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-15<br>Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-15<br>Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V:**

**Neuheit**

Die EP-A-0 304 589 offenbart Polymerisate auf Basis von Butadien und Styrol, die durch anionische Polymerisation in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators (z.B. Butyllithium), eines Cokatalysators (z.B. Ethylglykol-tert.butylether) herstellbar sind. Zur Verbesserung der Randomizerwirkung kann eine oberflächenaktive Verbindung (z.B. Natrium-Alkylarylsulfonate) in einer Menge von bis zu 1 Mol pro Mol Lithium zugefügt werden (D1; Ansprüche, Beispiele, Seite 4, Zeilen 41-44). Die EP'589 offenbart nicht, ein Natrium-alkoholat MOR einzusetzen (Art. 33 (2) PCT).

Die US-A-3,496,154 beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von Styrol und Butadien in Anwesenheit eines Katalysators (z.B. BuLi) und einer alkaliorganischen Verbindung R'OM (z.B. Na- oder vorzugsweise K-t-Amylat). Die alkaliorganische Verbindung wird in Mengen von kleiner 0.333 mol pro mol Lithium eingesetzt (s. Tabelle). Die US'154 erwähnt weder einen Dialkylether als Cokatalysator noch das Verhältnis alkaliorganische Verbindung zu Lithium von größer als 0.5 mol.

Die EP-A-0 798 339 betrifft SB-copolymere erhältlich durch Copolymerisieren der Monomere in Gegenwart einer Li-organischen Verbindung (BuLi), eines Kalium-alkoholats in einer Menge von 0,01 bis 0,2 mol pro mol Lithium und einer Etherverbindung (z.B. Ethyleneglykoldiethylether). Die vorliegenden Ansprüche sind gegenüber der EP'339 neu, hinsichtlich des Molverhältnisses (0,5 mol pro 1 mol Lithium), des Alkalimetalls Natrium der alkaliorganischen Verbindung und hinsichtlich des Dialkylethers, dessen Summe der C-Atome in R1 und R2 5 bis 7 betragen soll (Art. 33 (2) PCT).

In der FACHZEITSCHRIFT FÜR DIE POLYMER-VERARBEITUNG (s. ISR) werden Mikrostrukturregler (z.B. BEE) zur Herstellung von maßgeschneiderten Lösungskautschuken (z.B. SBR) diskutiert. Es werden keine alkaliorganischen Verbindungen MOR erwähnt (Art. 33 (2) PCT).

**Erfinderische Tätigkeit**

Als nächstliegender Stand der Technik wird die EP'589 angesehen.

Gegenüber der EP'589 liegt die Aufgabe zugrunde, hochstyrolhaltige, vinylgeregelte Kautschuke mit ausreichender Randomisierung der Monomere bereit zu stellen.

Keine der weiteren, im ISR zitierten Entgegenhaltungen gibt einen Hinweis, Natriumalkoholate MOR einzusetzen, um die gestellte Aufgabe zu lösen.

Somit legt keine der Entgegenhaltungen, weder aus sich heraus noch in Kombination, den Gegenstand der Ansprüche 1-15 nahe. Die Erfordernisse nach Art. 33 (3) PCT sind demnach erfüllt.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die Polymerisate gemäß Anspruch 14 herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 sind als Dämpfungsmaterialien und in Reifenlaufflächen (Anspruch 15) gewerblich anwendbar (Art. 33 (4) PCT).

D-02005 PCT

29 Februar 2004

# Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in einem inerten Reaktionsmedium in Gegenwart von

- zumindest einer lithiumorganischen Verbindung,
- zumindest einem Dialkylether der Formel



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit einer unterschiedlichen Zahl von C-Atomen stehen, ausgewählt aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl sowie n-, iso-, sek.- und tert.-Butyl und die Summe der C-Atome in beiden Alkylresten  $R^1$  und  $R^2$  5 bis 7 beträgt, und

$R^3$  für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und

- zumindest einer alkaliorganische Verbindung, wobei die alkaliorganische Verbindung in Mengen von größer 0,5 mol pro mol Lithium in der lithiumorganischen Verbindung eingesetzt wird und
- die alkaliorganische Verbindung ein Alkalimetallalkoholat der Formel M-OR ist, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und M für Natrium steht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor bzw. während der Polymerisationsreaktion Aromaten mit mehreren Vinylgruppen bzw. Alkylaromaten mit mehreren Vinylgruppen als vernetzende Kupplungsmittel zugesetzt werden.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass am Ende der Polymerisation die lebenden Kettenenden mit Kupplungsmitteln umgesetzt werden, wobei diese ausgewählt sind aus der Gruppe von Aromaten mit mehreren Vinylgruppen, Alkylaromaten mit mehreren Vinylgruppen, Siliziumtetrachlorid und Zinntetrachlorid.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Alkylgruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die alkaliorganische Verbindung gemeinsam mit der lithiumorganischen Verbindung oder gemeinsam mit dem Dialkylether in Form einer Fertigmischung der Polymersationsmischung zugesetzt wird.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als konjugiertes Dien 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien und Isopren eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Reaktionsmedium im wesentlichen aus Cyclohexan und/oder Hexan besteht.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Dialkylether Ethyl-Ethylenglykol-*tert.*-butylether ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als lithiumorganische Verbindung eine Monolithiumverbindung mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei 0 bis 130 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, durchgeführt wird.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vinylaromatische Verbindungen eingesetzt werden, welche ein oder mehrere Vinylgruppen ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) am aromatischen Ring gebunden aufweisen, vorzugsweise mit 8 bis 20 C-Atomen und insbesondere Styrol, so dass 30 bis 60 Gew. % der Monomereinheiten im Polymerisat vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol – Monomereinheiten, sind.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die lithiumorganische Verbindung zu 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,2, Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Monomer eingesetzt wird.

13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkylether in einem Molverhältnis von 2 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, bezogen auf die Molzahl des Katalysators (bezogen auf die Lithium - Atome) eingesetzt wird.

14. Polymerisate herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

15. Verwendung der gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Polymerisate zur Herstellung von oder Verwendung in Dämpfungsmaterialien und/oder Reifen, insbesondere Winterreifen und Matsch- und Schneereifen, vorzugsweise in den Reifenlaufflächen.

-----

GS/D02005\_PCT\_Ansp01